

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-35562

⑬ Int.Cl.⁴
G 03 G 9/10識別記号
3 5 1庁内整理番号
7265-2H

⑭ 公開 昭和64年(1989)2月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 静電潜像現像剤用キャリア

⑯ 特 願 昭62-192382

⑰ 出 願 昭62(1987)7月31日

⑱ 発 明 者 河 野 誠 式 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社
内⑲ 発 明 者 秋 本 国 夫 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社
内

⑳ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 福村 直樹

明 細 書

1. 発明の名称

静電潜像現像剤用キャリア

2. 特許請求の範囲

(1) 芯材上に中間層を有し、該中間層上に摩擦帯電制御層を有する静電潜像現像剤用キャリアにおいて、該中間層がスチレン系重合体を含むものであり、かつ該摩擦帯電制御層が窒素含有樹脂を含むものであることを特徴とする静電潜像現像剤用キャリア。

(2) スチレン系重合体が、スチレンとメチル(メタ)アクリレートとの反応により得られる共重合体であり、かつ該スチレン系共重合体中のスチレン繰返し単位とメチル(メタ)アクリレート繰返し単位とのモル比が、50:50~95:5の範囲内にある特許請求の範囲第1項に記載の静電潜像現像剤用キャリア。

(3) 窒素含有樹脂が、スチレン、(メタ)アクリル酸エステル化合物および反応性二重結合を有する窒素含有化合物の反応により得られる三元

共重合体であり、そして、該窒素含有樹脂におけるスチレン繰返し単位の含有率が50~90モル%の範囲内にあり、かつ反応性二重結合を有する窒素含有化合物から誘導される繰返し単位の含有率が0.1~10モル%の範囲内にある特許請求の範囲第1項に記載の静電潜像現像剤用キャリア。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、静電潜像をトナー粒子で顕像化する際に用いる静電潜像現像剤用のキャリアに関する。さらに詳しくは、本発明は、電子写真法等で用いられる装置内で形成された静電潜像を顕像化するために用いるトナー粒子とキャリアとを含む二成分系の静電潜像現像剤用のキャリアであって、トナー粒子に適正な電荷を安定に付与することができるキャリアに関する。

[発明の背景]

静電潜像を顕像化する電子写真法においては、鉄粉などのキャリア芯材を樹脂で被覆してなるコートキャリアが使用されている。

このコートキャリアにけるキャリア芯材を被覆する樹脂は、静電潜像現像剤の有する帯電量（ Q/M 値）が一定の範囲内にあることが必要であり、この範囲より高い帯電量を有する静電潜像現像剤を用いた場合には、画像濃度が不足し、他方、帯電量が低過ぎると得られる画像に所謂カブリが発生する。したがって、一般には、静電潜像現像剤においては、帯電量が上述の特定の範囲内になるようにコートキャリアの樹脂を選択して用いている。

このような樹脂として、たとえば、特開昭50-54334号および同50-54334号の各公報に、窒素原子を含有する特定の化学構造を有する樹脂が開示されている。

しかしながら、本発明者の検討によると、上記の樹脂で被覆したコートキャリアを含む静電潜像現像剤は、複写枚数の増加に比例して帯電量が減少する傾向があるために、複写枚数が増加するに従って画像に所謂カブリが発生する。特に高温高湿条件下（例えば、温度30℃、湿度80%）におけ

合を有する樹脂を用いて被覆層（摩擦帯電制御層）を形成しても、帯電量の減少傾向を実用レベルで改善することはできなかった。さらに、高温高湿条件下における複写の際の帯電量の減少の防止に対しても、殆ど効果を示さないことが判明した。

【発明の目的】

本発明は、電子写真法などにより形成される静電潜像を顕像化するために用いられる二成分型の静電潜像現像剤に用いる多層コートキャリアであって、連続複写の際の帯電量の減少傾向を実用レベルで有効に防止し、連続して鮮明な画像を得ることができる静電潜像現像剤用のキャリアを提供することを目的とする。

さらに、詳しくは、本発明は、上記の多層コートキャリアであって、連続複写当初においては、画像濃度が不足することがなく、カブリが発生するまでの連続複写枚数が著しく増加した静電潜像現像剤を調整することができるキャリアを提供することを目的とする。

る複写の際には、帯電量の減少が著しく、所謂カブリの発生のない画像を連続的に得ることはできなかった。

他方、複写の際のカブリの発生を防止する方法として、樹脂の種類等を変えることにより初期の帯電量を高くする方法も検討されているが、この場合には、連続複写の初期の段階における画像濃度が不足し良好な画質の画像を得ることができない。

このような複写枚数に比例した帯電量の減少は、主にコートキャリアの被覆層が摩擦によって剥離することによりキャリアの特性が低下すること起因すると考えられる。

そこで、コートキャリアにおける被覆層の剥離を防止する方法として、芯材上に中間層を介して被覆層を形成する方法が知られている。

しかしながら、本発明者の検討によると、芯材上に、通常中間層に用いられるアクリル酸エステル系樹脂などの樹脂成分で中間層を形成し、この中間層上に前記窒素原子を含有する特定の化学結

また、本発明は、高温高湿条件下における帯電量の減少傾向を有効に防止することができるキャリアを提供することを目的とする。

【前記目的を達成するための手段】

前記目的を達成するための本発明の構成は、芯材上に中間層を有し、該中間層上に摩擦帯電制御層を有する静電潜像現像剤用キャリアにおいて、該中間層がスチレン系重合体を含むものであり、かつ該摩擦帯電制御層が窒素含有樹脂を含むものであることを特徴とする静電潜像現像剤用キャリアである。

本発明のキャリアの芯材としては、ガラスビーズなどの無機粉末、アルミニウム粉末、鉄粉末およびニッケル粉末などの金属粉末、酸化鉄、フェライトおよびマグネタイトなどの金属酸化物粉末ならびにカルボニウム鉄粉末のような有機金属粉末等通常のコートキャリアの芯材として使用されている材料を用いることができる。

特に本発明においては、芯材自体の電気抵抗値が、 $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下（特に好ましくは、 $1 \times$

10³ Ω・cm以下)のもの¹が好ましい。

このような芯材としては、金属粉末および金属酸化鉄があるが、本発明においては、これらの中でも特に鉄粉末およびフェライト粉末が好ましい。

本発明で用いる芯材は、通常は、芯材上に中間層および摩擦帯電制御層を被覆することにより得られるキャリア粒子の粒子径が10~500 μmとなる粒子径を有しており、平均粒子径が一定の範囲内にあるものが好ましく、通常は、上記の芯材を分級して用いる。また、芯材の粒子の形状には、通常使用されている形状のものであれば特に制限はない。ただし、得られるキャリアの粉体特性を考慮すると球状あるいは楕円状^体のものが望ましい。

本発明のキャリアは、上記の芯材上に、スチレン系樹脂を含む中間層を有している。

スチレン系樹脂は、芯材および後述の窒素含有樹脂との接着性が良好であるので、この中間層を設けることにより、キャリアの機械的強度が向上

アルキル(メタ)アクリレートとの共重合体が好ましく、この場合、アルキル(メタ)アクリレートとしては、通常は、メチルメタクリレート(MMA)を用いる。この場合、共重合体中におけるスチレン繰返し単位とメチルメタクリレート繰返し単位との含有モル比を50:50~95:5(さらに好ましくは55:45~90:10)の範囲内にするのが望ましい。上記の範囲内の共重合体を用いることにより、摩擦帯電制御層との接着性が非常に良好になる。

本発明で用いるスチレン単独重合体あるいは上記の共重合体の数平均分子量は、通常は50000~200000の範囲内にあり、 M_w/M_n の値は、通常は、1.0~5.0の範囲内、好ましくは1.5~2.5の範囲内にある。

なお、この共重合体あるいはスチレン単独重合体は、他の繰返し単位を含んでいてもよい。ただし、スチレン樹脂の有する特性を有効に利用するためには、スチレン樹脂中におけるスチレン繰返し単位の含有率を、通常は、50モル%以上に

し、このキャリアを用いた静電帯電現象抑制の高湿高湿条件下(たとえば、湿度:10℃、湿度:80%)における帯電量の減少傾向を実用レベルで防止することができるようになる。

前記中間層を形成するスチレン系樹脂としては、たとえば、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、トリエチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、ヘプチルスチレンおよびオクチルスチレンなどのアルキルスチレン、フルオロスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、ジブロモスチレンおよびヨードスチレンなどのハロゲン化スチレン、ニトロスチレン、アセチルスチレンおよびメトキシスチレンなどのスチレン系単量体の単独重合体およびこれらのスチレン系単量体の共重合体、ならびに、これらのスチレン系単量体と他の単量体(例、アルキル(メタ)アクリレート)との共重合体などが挙げられる。

これらのスチレン系樹脂の中でも、スチレンとする。

中間層は、成膜性およびキャリアの耐久性を考慮すると、ある程度の弾性を有していることが望ましく、通常は、弾性率(測定温度:40℃)が 1×10^{11} dyne/cm²未満(特に好ましくは、 1×10^{10} dyne/cm²以下)のスチレン系樹脂を使用する。 1×10^{11} dyne/cm²以上の弾性率を有する樹脂を用いると、成膜性が良好でないので、中間層にピンホールが発生しやすくなる。

なお、中間層は、スチレン系樹脂を単独で含むものであってもよし、さらに他の樹脂を含んでいてもよい。スチレン系樹脂と共に中間層を形成することができる樹脂の例としては、エポキシ系樹脂(例、ビスフェノールAとエピクロロヒドロンとの共重合体)、アクリル系樹脂(例、ポリメタクリル酸メチル)、ポリオレフィン系樹脂(例、ポリエチレン系樹脂、LLDPE、ポリブタジエン系樹脂)、ポリウレタン系樹脂(例、ポリウレタン樹脂、ポリエステル・ポリウレタン樹脂)、ポリエステル系樹脂(例、エチレングリコールなどの

ジオールとマレイン酸あるいはフタル酸などの二価有機カルボン酸などから製造される重合体)、ポリアミド系樹脂(例、6ナイロン、66ナイロン)、ポリカーボネート(例、フタル酸ポリエチレン)、セルロース誘導体(例、ニトロセルロース、アルキルセルロース)およびシリコン系樹脂を挙げることができる。

ただし、他の樹脂を含む場合には、スチレン系樹脂の特性を有効に利用するためには、この中間層におけるスチレン系樹脂の含有率を通常は50重量%以上にする。

さらに、スチレン系樹脂を、芯材に対して通常0.1重量%以上(好ましくは、0.5～5.0重量%の範囲内)となるように調節して中間層を形成するのがよい。スチレン系樹脂を芯材重量に対して上記の重量比で用いて形成した中間層の厚さは、通常は0.05 μ m以上(好ましくは0.1～2.0 μ m)である。

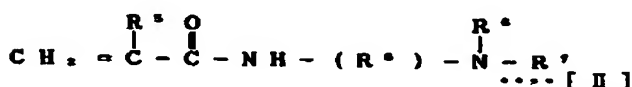
芯材上に中間層を形成する方法としては種々の方法を採用することができる。たとえば、中間層

の単量体との反応により得られる共重合体を用いる。

反応性二重結合を有する窒素含有化合物としては、次式【I】乃至【IV】であらわされる化合物を挙げることができる。



ただし、式【I】において、 R^1 は水素原子もしくはメチル基を表わし、 R^2 および R^3 は、それぞれ、炭素数1～5のアルキル基を表わし、そして、 R^4 は、炭素数1～5のアルキレン基を表わす。

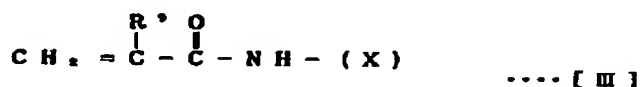


ただし、式【II】において、 R^5 は水素原子もしくはメチル基を表わし、 R^6 および R^8 は、それぞれ、炭素数1～5のアルキル基を表わし、そして、 R^7 は、炭素数1～5のアルキレン基を表わす。

を形成する樹脂を溶解した有機溶媒溶液を用いて、流動転写コーティング装置などの通常の装置を利用する方法がある。ただし、この場合、有機溶媒溶液中にスチレン系樹脂などの樹脂成分が完全に溶解するように、過剰の有機溶媒を使用するのが好ましい。このようにすることにより中間層のスチレン系樹脂などの樹脂成分を芯材上に徐々に析出させることができる。その結果、樹脂の偏在がなく全体として均一な中間層を形成することができる。この方法を利用して中間層の被覆を行なうことにより、この中間層が被覆された芯材の電気抵抗値を $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上(好ましくは、 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上)にすることができる。この電気抵抗値を上記の値にすることは、中間層で芯材が完全に被覆されて、しかも中間層が非常に均一であることを意味する。

本発明のキャリアは、上記の中間層の上に窒素含有樹脂を含む摩擦帯電制御層を有する。

本発明で用いる窒素含有樹脂としては、通常は、反応性二重結合を有する窒素含有化合物と他



ただし、式【III】において、 R^9 は水素原子もしくはメチル基を表わし、 X は、次式【III-a】で表わされる一価の基である：



ただし、式【III-a】において、 R^{10} および R^{11} は、それぞれ水素原子もしくはメチル基を表わし、 R^{12} は炭素数1～5のアルキル基を表わし、そして、 R^{11} は、炭素数1～5のアルキレン基を表わす。



ただし、式【IV】において、 R^{14} は、水素原子もしくはメチル基であり、 Y は、窒素原子を含む複素環化合物(例、ピリジン、ピロリドン、ピロール、ピペリジン、ピリミジン、ピロール、モルホリン、インドール、イミダゾール、ベンズイ

ミダゾールおよびベンゾアゾール)の複素環から一の水素原子が脱離した残基、もしくはアルキルアミノベンゼンのベンゼン環から一の水素原子が脱離した残基を表わす。複素環化合物およびアミノベンゼンは置換基を有していてもよく、YがR'の結合した炭素に炭素数1~6のアルキレン基を介して結合していてもよい。

上記反応性二重結合を有する窒素含有化合物の具体的な例としては、p-アミノメチルアミノスチレン、p-アミノジメチルアミノスチレン、ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノメチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ビニルカルバゾール、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-ビニル-6-メチルピリジン、2-ビニル-5-メチルピリジン、4-ブタニルピリジン、4-ペンチルピリジン、8-ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルピペリジン、ビニルピ

臭化アリル)、共役ジエン系脂肪族ジオレフィン(例、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2,4-ヘキサジエン、3-メチル-2,4-ヘキサジエン)を挙げることができ、これらは、単独で使用することもできるし、また二種以上を組み合わせて用いることもできる。これらの単量体のうちでも、特に本発明においては、スチレンおよびアルキル(メタ)アクリル酸エステルを用いて、上記の反応性二重結合を有する窒素化合物と共に三元共重合体を調整し、これを用いるのが好ましい。

ただし、この三元共重合体におけるスチレン繰返し単位の含有率は、通常は、50~90モル% (好ましくは55~80モル%)の範囲内にある。スチレン繰返し単位の含有率を上記の範囲内にすることにより、中間層との接着性が良好になる。中間層もスチレン繰返し単位を主成分とする樹脂であるからである。

また、三元共重合体における反応性二重結合を

ロール、ビニルノリン、ビニルモルホリン、ビニルインドール、ビニルイミダゾール、ビニルベンズイミダゾールおよびビニルトリアゾールを挙げることができる。

窒素含有樹脂は、上記の反応性二重結合を有する窒素含有化合物から誘導される基からなるものであってもよいが、本発明においては、上記の反応性二重結合を有する窒素含有化合物と他の反応性化合物との反応により得られる共重合体であることが好ましい。

前記他の反応性化合物としては、たとえば、芳香族ビニル系化合物(例、スチレン、メチルスチレン)、アルキル(メタ)アクリル酸エステル(例、炭素数1~10のアルコールと(メタ)アクリル酸との反応により得られるエステル)、脂肪族オレフィン(例、エチレン、プロピレン、ブテン-1)、ハロゲン化脂肪族オレフィン(例、塩化ビニル、臭化ビニル、ヨウ化ビニル、1,2-ジクロロエチレン、1,2-ジブromoエチレン、1,2-ジヨウ化エチレン、塩化イソプロペニル、塩化アリル、

有する窒素含有化合物から誘導される繰返し単位の含有率は、通常は、0.1~10モル% (好ましくは、0.5~9モル%)の範囲内にある。この場合において、反応性二重結合を有する窒素含有化合物から誘導される繰返し単位の含有率が上記範囲の下限に満たないと反応性二重結合を有する窒素含有化合物の特性が発現しないことがあり、上限より多いと、高温高温条件下における中間層との接着性が低下することがある。

上記三元共重合体等の窒素含有樹脂を使用する際に、分子量が高すぎる場合には、溶液の粘度が高くなり被膜形成の際にピンホールが発生しやすくなる。そこで、本発明において良好な成膜性を確保する上で、通常は、メチルエチルケトン中で測定した固有粘度(測定温度: 30℃、(以下、本発明において同じ))が0.1~5.0dl/gの範囲内にあるものを使用する。

本発明のキャリアにおいて、窒素含有樹脂の芯材に対する含有率を0.2~5重量%の範囲内にするのがよい。なお、摩擦帯電制御層を形成する樹

脂を芯材重量に対して、 $0.05 \mu\text{m}$ の範囲内で用いて得られる摩擦帯電制御層の厚さは、通常は、 $0.05 \mu\text{m}$ 以上（好ましくは $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の範囲内）になる。

帯電摩擦制御層は、上記の窒素含有樹脂のみで形成されていてもよいが、さらに、他の樹脂を含むものであってもよい。ただし、この場合における窒素含有化合物の含有率を70重量%以上（さらに好ましくは75重量%以上）にすることにより、キャリアの機械的強度などの諸特性もさらに向上する。

上記の窒素含有樹脂と共に使用する樹脂としては、たとえば、（メタ）アクリレート系樹脂、アルキル（メタ）アクリレート系樹脂（例、メチル（メタ）アクリレート系樹脂、エチル（メタ）アクリレート系樹脂）が挙げられる。

本発明のキャリアは、たとえば上述の方法に従って芯材の周囲にまず中間層を形成し、次いで、通常のコートキャリアの製造法にしたがって、中間層上に摩擦帯電制御層を形成することにより製造することができる。

本発明において、トナー粒子と本発明のキャリアとを、通常は、1:99~10:90（好ましくは、2:98~8:92）の範囲内の重量比で混合して使用する。キャリアとトナー粒子とは、通常の方法にしたがって混合することができる。

【発明の効果】

本発明の静電潜像現像剤用キャリアは、特定の樹脂を含む中間層と摩擦帯電制御層とを有することにより、このキャリアを用いて調製した静電潜像現像剤が良好な帯電性を有するので、連続複写の初期においても画像濃度が不足することがない。さらに、このような構成にすることにより連続複写の際の帯電量の減少傾向を実用レベルで防止することができる。特に、高温高湿条件下における帯電量の減少傾向が著しく改善されるので、こうした過酷な条件での使用の際においても連続複写による所謂カブリの発生を有効に防止することができる。

本発明のキャリアにおける上記の特性は、結晶性ポリエステルと無定形ビニル重合体との反応に

より製造することができる。このようにして製造されたキャリアの中間層および摩擦帯電制御層の合計の層厚は、通常は $20 \mu\text{m}$ 以下（好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下）である。

本発明のキャリアと共に用いるトナー粒子としては通常のものをを用いることができる。トナー粒子は、通常、結合剤として作用する樹脂を50重量%以上含有しているものをを用いる。特に本発明においては、結合剤として作用する樹脂としては、結晶性ポリエステル樹脂と無定形ビニル化合物との反応により得られるグラフト重合体を用いるのが好ましい。結晶性ポリエステル樹脂は、たとえば、セバチン酸等のジカルボン酸とヘキサメチレングリコールなどの多価アルコールとの反応によって得ることができる。また、無定形ビニル共重合体は、スチレンなどの反応性二重結合を有する芳香族化合物と、*n*-ブチルメタクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステルとアクリロイルオキシエチルモノサクシネートなどを反応させることにより得ることができる。

より得られるグラフト重合体を結合剤とするトナー粒子を用いた場合に有効性が高い。

【実施例】

次に本発明の実施例および比較例を示す。

（実施例1）

トルエンとメタノールとの混合溶媒（容量比：9:1）400mlに、20gのメタクリル酸メチル・スチレン共重合体（共重合モル比：4:6、 M_w :134000、 M_w/M_n :1.9、40℃における弾性率： $1.1 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$ ）を溶解して、中間層形成用の塗布液を調製した。

この塗布液を用いて、2kgの球状フェライト芯材（日本鉄粉精製；F-150、平均粒径： $80 \mu\text{m}$ 、電気抵抗値： $7.4 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ ）の表面に中間層を、流動転写コーティング装置（岡田精工精製；スピラコート）で形成した。

次いで、スチレン・*n*-ブチルメタクリレート・ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド共重合体（共重合重量比：70:30:7.91、（共重合モル比：72.3:22.7:5.0））40gをトルエン・メタ

ノール重合溶液（重合率：9：1）800mlに溶解して摩擦帯電制御層用の塗布液を調製した。

得られた塗布液を用いて、上記中間層上に摩擦帯電制御層を、流動転写コーティング装置を用いて形成してキャリアを製造した。

（実施例2）

実施例1において、摩擦帯電制御層形成樹脂として、スチレン・n-ブチルメタクリレート・ジエチルアミノエチルメタクリレート共重合体（共重合重量比：70：30：8.61、（共重合モル比：72.3：22.7：5.0））を用いた以外は同様にしてキャリアを調製した。

（実施例3）

実施例1において、摩擦帯電制御層形成樹脂として、スチレン・n-ブチルメタクリレート・ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体（共重合重量比：70：30：8.66、（共重合モル比：72.3：22.7：5.0））を用いた以外は同様にしてキャリアを調製した。

（実施例7）

実施例1において、摩擦帯電制御層形成樹脂として、スチレン・n-ブチルメタクリレート・ダイアセトンアクリルアミド共重合体（共重合重量比：70：30：7.85、（共重合モル比：72.3：22.7：5.0））を用いた以外は同様にしてキャリアを調製した。

（実施例8）

実施例1において、摩擦帯電制御層形成樹脂として、スチレン・n-ブチルメタクリレート・ジメチルアクリルアミド共重合体（共重合重量比：70：30：4.61、（共重合モル比：72.3：22.7：5.0））を用いた以外は同様にしてキャリアを調製した。

（比較例1）

実施例1において、中間層を設けることなく、芯材上に直接摩擦帯電制御層を設けた以外は、同様にしてキャリアを調製した。

（比較例2）

実施例2において、中間層を設けることなく、

（実施例4）

実施例1において、摩擦帯電制御層形成樹脂として、スチレン・n-ブチルメタクリレート・ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体（共重合重量比：70：30：7.31、（共重合モル比：72.3：22.7：5.0））を用いた以外は同様にしてキャリアを調製した。

（実施例5）

実施例1において、摩擦帯電制御層形成樹脂として、スチレン・n-ブチルメタクリレート・2-ビニルピリジン共重合体（共重合重量比：70：30：4.89、（共重合モル比：72.3：22.7：5.0））を用いた以外は同様にしてキャリアを調製した。

（実施例6）

実施例1において、摩擦帯電制御層形成樹脂として、スチレン・n-ブチルメタクリレート・4-ビニルピリジン共重合体（共重合重量比：70：30：4.89、（共重合モル比：72.3：22.7：5.0））を用いた以外は同様にしてキャリアを調製した。

芯材上に直接摩擦帯電制御層を設けた以外は、同様にしてキャリアを調製した。

（比較例3）

比較例1において、摩擦帯電制御層形成樹脂として、スチレン・n-ブチルメタクリレート共重合体（共重合モル比：70：30）を用いた以外は同様にしてキャリアを調製した。

評 価

トナー粒子の製造

（結晶性ポリエステル製造）

セバチン酸1500gとヘキサメチレンジグリコール964gとを、温度計、ステンレススチール製攪拌翼、ガラス製窒素導入管及び流下式コンデンサを備えた容積5Lの丸底フラスコに入れ、このフラスコをマントルヒータにセットし、ガラス製窒素ガス導入管から窒素ガスを導入して、反応容器内を不活性雰囲気保った状態で昇温した。

次いで、p-トルエンスルホン酸13.2gを加えて温度150℃で反応させた。溜出した水の量が、250mlになった時に反応を停止させ、室温にまで冷

却して、分子端に水酸基を有するポリヘキサメチレンセバケートよりなる結晶性ポリエステルを得た。

この結晶性ポリエステルの融点（示差走査熱量計；DSC-20（セイコー電子工業製）で測定した値）は、64℃であった。また、重量平均分子量は、14000であった。

（無定形ビニル重合体の製造）

スチレン……………85重量部
n-ブチルメタクリレート……………10重量部
アクリロイルオキシエチル
モノサクシネート……………5重量部
過酸化ベンゾイル……………4重量部

上記の組成の単量体混合物を、トルエン100重量部を入れた容量1Lのセバラブルフラスコに加え、このフラスコ内に窒素ガスを導入し、温度80℃に昇温して、この温度に15時間保って重合を行なった。

反応終了後、トルエンを減圧下に除去して、カルボキシル基含有スチレン・アクリル系樹脂であ

量%を添加してトナー粒子を製造した。

得られたトナー粒子の平均粒子径は、11 μ mであった。

静電潜像現像剤の製造

トナー粒子の含有率が4重量%になるように各実施例および比較例で製造したキャリアと上記のトナー粒子とを混合し、次いで100メッシュの篩を用いて混合物を分級して、静電潜像現像剤を製造した。

静電潜像現像操作および評価

電子写真複写機(U-Bix1550、小西六写真工業製)改造機を使用して、実施例および比較例で製造したキャリアを含む静電潜像現像剤を用いて連続複写を行なった。

このときの静電潜像現像剤の初期帯電量、初期画像、最終画像および連続複写枚数(耐久性)の結果を第1表に示す。

また、温度30℃、湿度80%の条件下で連続複写を行なった際の初期帯電量、初期画像、最終画像および連続複写枚数(耐久性)の結果を第2表に

る無定形ビニル重合体を得た。

この無定形ビニル重合体の重量平均分子量は、71000、重量平均分子量/数平均分子量の比は、7.5、ガラス転移点は、67℃、軟化点は、123℃であった。

（グラフト重合体の製造）

上記の結晶性ポリエステル15重量部と、上記の無定形ビニル重合体85重量部と、p-トルエンスルホン酸0.85重量部と、キシレン100重量部とを、容量3Lのセバラブルフラスコに入れ、温度150℃で1時間量液した。

キシレンを減圧下に除去してグラフト重合体を得た。

（トナー粒子の製造）

得られたグラフト重合体100重量部、カーボンブラック（キャボット社製、モーガンL）10重量部、低分子量ポリプロピレン（三洋化成工業製、ビスコール660P）3重量部をボールミルを用いて混合し、混練、粉碎、分級し、次いでこれに疎水性シリカ微粉末「アエロジルR-812」を0.8重量

示す。

なお、第1表および第2表における用語の意味は次の通りである。

「帯電量」は、ブローオフ法により測定した現像剤1g当りの摩擦帯電性電荷量の値である。

「D_{max}」は、最高画像濃度を表わし、原画の画像濃度を1.3としたときの現像画像の相対濃度で表記した。

「カブリ」は、原画画像の濃度を0としたときの現像画像の相対濃度により表記した。

表1 相対濃度

無……………0.01未満
若干有……0.01以上0.02未満の範囲内
有……………0.02以上

「耐久性」は、現像画像のカブリの値が0.02以上になるか、もしくはD_{max}の値が0.7以下になったときの複写枚数である。なお、複写枚数が「30000枚以上」とは、30000枚の複写によっても、カブリの値およびD_{max}の値のいずれもが上記の限界値に至らなかったことを意味する。

第 1 表

| | 初期荷電量 | 初期画像 | | 最終画像 | | 耐久性 |
|------|---------------------|------------------|-----|------------------|-----|----------|
| | ($\mu\text{C/g}$) | D_{max} | カブリ | D_{max} | カブリ | 複写枚数 |
| 実施例1 | -25 | 1.31 | 無 | 1.24 | 無 | 30000枚以上 |
| 実施例2 | -26 | 1.30 | 無 | 1.22 | 無 | 30000枚以上 |
| 実施例3 | -24 | 1.31 | 無 | 1.23 | 無 | 30000枚以上 |
| 実施例4 | -24 | 1.32 | 無 | 1.22 | 無 | 30000枚以上 |
| 実施例5 | -20 | 1.35 | 無 | 1.27 | 無 | 30000枚以上 |
| 実施例6 | -20 | 1.34 | 無 | 1.22 | 無 | 30000枚以上 |
| 実施例7 | -14 | 1.40 | 無 | 1.35 | 若干有 | 25000枚 |
| 実施例8 | -13 | 1.41 | 無 | 1.32 | 若干有 | 25000枚 |
| 比較例1 | -24 | 1.32 | 無 | 1.27 | 有 | 12000枚 |
| 比較例2 | -25 | 1.31 | 無 | 1.26 | 有 | 14000枚 |
| 比較例3 | -6 | 1.43 | 有 | カブリが多く画像評価不能 | | |

特開昭64-35562(9)

第 2 表

| | 初期荷電量 | 初期画像 | | 最終画像 | | 耐久性 |
|------|---------------------|------------------|-----|------------------|-----|----------|
| | ($\mu\text{C/g}$) | D_{max} | カブリ | D_{max} | カブリ | 複写枚数 |
| 実施例1 | -23 | 1.33 | 無 | 1.28 | 無 | 30000枚以上 |
| 実施例2 | -23 | 1.32 | 無 | 1.26 | 無 | 30000枚以上 |
| 実施例3 | -22 | 1.32 | 無 | 1.25 | 無 | 30000枚以上 |
| 実施例4 | -23 | 1.34 | 無 | 1.22 | 無 | 30000枚以上 |
| 実施例5 | -18 | 1.36 | 無 | 1.25 | 無 | 30000枚以上 |
| 実施例6 | -17 | 1.35 | 無 | 1.23 | 無 | 30000枚以上 |
| 実施例7 | -12 | 1.41 | 無 | 1.35 | 若干有 | 25000枚 |
| 実施例8 | -12 | 1.42 | 無 | 1.30 | 若干有 | 24000枚 |
| 比較例1 | -20 | 1.33 | 無 | 1.20 | 有 | 9000枚 |
| 比較例2 | -20 | 1.30 | 無 | 1.19 | 有 | 7000枚 |
| 比較例3 | -5 | 1.40 | 有 | カブリが多く画像評価不能 | | |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.